

PCT

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro



INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 18/10, C08F 283/00		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/02304 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 23. Januar 1997 (23.01.97)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/02705 (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Juni 1996 (21.06.96) (30) Prioritätsdaten: 195 24 045.6 1. Juli 1995 (01.07.95) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BRUCHMANN, Bernd [DE/DE]; Giselherstrasse 79, D-67069 Ludwigshafen (DE). WINGERTER, Frank [DE/DE]; Rollesstrasse 13, D-67063 Ludwigshafen (DE). GRAF, Hermann [DE/DE]; Ginsterstrasse 15, D-67112 Mutterstadt (DE). WOLFF, Stefan [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 43, D-67117 Limburgerhof (DE). (74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			(81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, JP, MX, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i>
(54) Title: HIGHLY FUNCTIONALISED POLYURETHANES (54) Bezeichnung: HOCHFUNKTIONALISIERTE POLYURETHANE (57) Abstract <p>The invention pertains to highly functionalised polyurethanes characterised in that they are built up from molecules which include the functional groups A (B)_n in which A is an NCO group or a group which reacts with an NCO group, B is an NCO group or a group which reacts with an NCO group, A reacts with B, and n is a natural number not smaller than 2.</p> (57) Zusammenfassung <p>Gegenstand der Erfindung sind hochfunktionalisierte Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus Molekülen mit den funktionellen Gruppen A (B)_n aufgebaut sind, wobei A eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, B eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, A reaktiv mit B sowie n eine natürliche Zahl und mindestens gleich 2 ist.</p>			

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Hochfunktionalisierte Polyurethane

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft hochfunktionelle, hochverzweigte Polyurethane, ihre Herstellung sowie Monomere zur Herstellung derartiger Polyurethane.

10 Hochfunktionalisierte Moleküle, sogenannte Dendrimere oder Arbo-
role, und hochverzweigte Polymere, auch als Hyperbranched
Polymers bezeichnet, finden in jüngerer Zeit zunehmend Interesse
in der Chemie und Pharmazie.

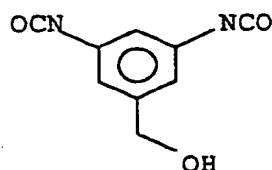
15 Als Dendrimere werden dreidimensionale, hoch geordnete, hochver-
zweigte oligomere und polymere Verbindungen bezeichnet, die, aus-
gehend von kleinen Molekülen, durch eine sich ständig wiederho-
lende Reaktionsfolge entstehen. Dabei entstehen immer höhere Ver-
zweigungen, an deren Ende sich jeweils funktionelle Gruppen be-
20 finden, die wiederum Ausgangspunkt für weitere Verzweigungen
sind.

Eine Beschreibung von Dendrimern befindet sich in D.A. Tomalia,
A.M. Naylor, W.A. Goddard III, Angew. Chem., 1990, 102, 119-157.

25

Ein hochverzweigtes Polyurethan ist in R. Spindler,
J.M.J. Fréchet, J. Chem Soc. Perkin Trans. I, 1993, 913, be-
schrieben.

30 Das dort verwendete Monomer hat die Strukturformel

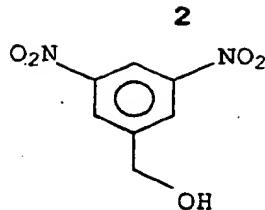


35

Aus diesem Monomer kann durch eine Polyadditionsreaktion ein Iso-
cyanat-terminiertes, hochverzweigtes Polyurethan hergestellt wer-
40 den.

Problematisch ist hierbei die Herstellung des Monomeren. Als Aus-
gangsprodukt dient eine Verbindung mit folgender Struktur:

45



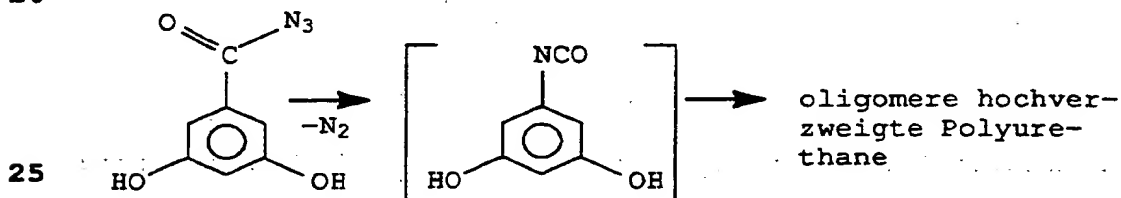
5

Zunächst wird die Hydroxylgruppe mit tert.-Butyldiphenylsilylchlorid blockiert, und die Nitrogruppen durch Hydrierung und anschließende Phosgenierung in Isocyanatgruppen überführt, welche mit Phenol blockiert werden. Zur Durchführung der Polyadditionsreaktion werden die Blockierungsmittel entfernt. Durch die Notwendigkeit der Entfernung des Phenols und die Verwendung des sehr teuren tert.-Butyldiphenylsilylchlorids ist die beschriebene Herstellung der hochverzweigten Polyurethane unwirtschaftlich.

15

A. Kumar und S. Ramachrishnan, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1993, 1453, beschreiben hochverzweigte Polyurethane, die aus Monomeren folgender Struktur hergestellt werden:

20



25

Das Säureazid eliminiert bei Erwärmung Stickstoff, durch Umlagerung entsteht intermediär das Isocyanat, das zu einem hydroxylterminierten Polyurethan weiterreagiert.

30

Auch hier ist das Ausgangsmonomer schwierig herzustellen, denn Säureazide zersetzen sich leicht und unter teilweise heftigen Reaktionen, außerdem ist die Urethangruppe aus Isocyanat und phenolischer Hydroxylgruppe thermisch nicht stabil.

35

Aufgabe der Erfindung war es, hochverzweigte und dendrimere Polyurethane bereitzustellen, die aus leicht zugänglichen Monomeren durch einfache Verfahrensschritte reproduzierbar hergestellt werden können.

40

Die Aufgabe der Herstellung hochverzweigter oder dendrimere Polyurethane wurde gelöst durch Umsetzung von Monomeren mit einer NCO-Gruppe und mit n mit NCO reaktiven Gruppen oder einer mit NCO reaktiven Gruppe und n NCO-Gruppen, wobei mit NCO reaktive Gruppen insbesondere Mercapto-, vorzugsweise jedoch Amino- oder

45

3

Hydroxylgruppen sind und n im Bereich von 2 bis 5, insbesondere 2 bis 4 liegt und besonders bevorzugt gleich 2 bis 3 ist.

Der Unterschied zwischen hochverzweigten und dendrimeren Polyurethanen besteht darin, daß dendrimere Polyurethane, ausgehend von einem Initiator-kern, in definierten Reaktionsstufen (Generationen) schalenförmig aufgebaut werden und eine definierte Molmasse aufweisen, hochverzweigte Polyurethane dagegen regellos aufgebaut sind und eine Molmassenverteilung aufweisen.

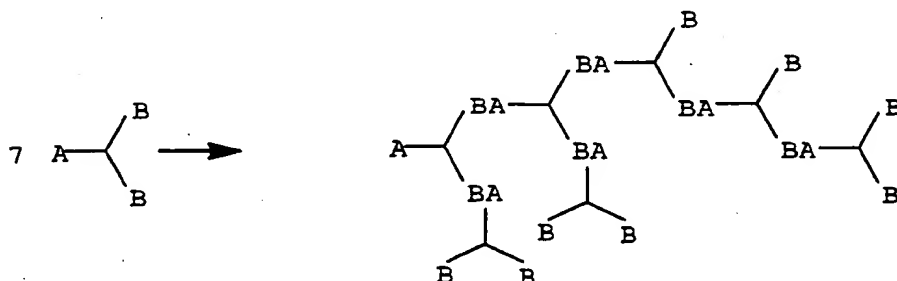
10

Diese Strukturunterschiede sollen an folgenden schematischen Darstellungen verdeutlicht werden:

Hochverzweigtes Polyurethan aus AB_2 -Monomeren:

15

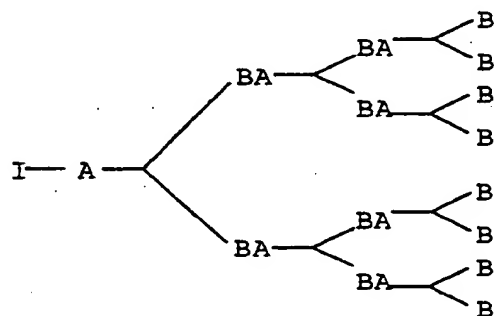
20



Polyurethan-Dendrimer aus Initiator-kern I und AB_2 -Monomeren:

25

30



35 Dabei können, für den vorliegenden Fall, A und B eine Hydroxyl- oder Isocyanatgruppe, BA eine Urethangruppe und I den Initiator-kern bedeuten. An den Initiator-kern I können je nach Funktionalität auch mehrere der gezeigten Dendrimerzweige angebracht werden.

40

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen ist es zunächst nötig, Monomere vom Typ AB_n herzustellen, wobei A und B jeweils eine Isocyanatgruppe und eine mit ihr reaktionsfähige H-funktionelle Gruppe bedeuten und n eine natürliche Zahl ≥ 2 , insbesondere gleich 2 oder 3, ist.

Beispielhaft soll zunächst die Herstellung eines AB_2 -Monomeren auf Basis von 2,4-Toluyldiisocyanat (TDI) und Trimethylolpropan beschrieben werden.

- 5 Zunächst wird eine der NCO-Gruppen des TDI auf an sich bekannte Weise verkappt. Das kann beispielsweise durch Uretidionisierung, Umsetzung mit einem Oxim, einem Phenol oder einem anderen geeigneten Blockierungsmittel erfolgen. Auf Grund der unterschiedlichen Reaktivität der beiden NCO-Gruppen wird im Falle des 2,4-TDI
10 bevorzugt die in 4-Stellung befindliche NCO-Gruppe blockiert.

Die freie NCO-Gruppe kann mit einer mindestens 3 H-funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung, beispielsweise Trimethylolpropan, Glycerin oder einem Alkanolamin, wie Diethanolamin, umge-
15 setzt werden.

Nach Abspalten des Verkappungsmittels entsteht ein Molekül mit 2 Hydroxylgruppen und einer NCO-Gruppe, das, je nach Reaktionsführung, zu hochverzweigten oder dendrimeren Polyurethanen umge-
20 setzt werden kann.

In analoger Weise, das heißt durch Verkappung eines Teils der Isocyanatgruppen und Umsetzung des anderen Teils mit mindestens 3 H-funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindungen, können prin-
25 zipiell alle aliphatischen und aromatischen Di- oder Polyisocyanate zu Monomeren mit einer NCO- und mindestens 2 H-funktionellen Gruppen umgesetzt werden. Besonders geeignete Isocyanate sind 2,4-Toluyldiisocyanat (2,4-TDI), 2,6-Toluyldiisocyanat (2,6-TDI), 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI),
30 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (4,4'-MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 1,4-Phenylendiisocyanat, 1,3-Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI), hydriertes MDI (HMDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) Hexamethylendiisocyanat-1,6 (HDI), 2-Isocyanatopropylcyclohexylisocyanat (IPCI), 2-Butyl-2-ethyl-pentaethylendiisocyanat
35 (BEPDI), Lysindiisocyanat (LDI), 1,12-Dodecyldiisocyanat, Cyclohexyl-1,3- oder 1,4-diisocyanat, 2-Methylpentamethylendiisocyanat (MPDI).

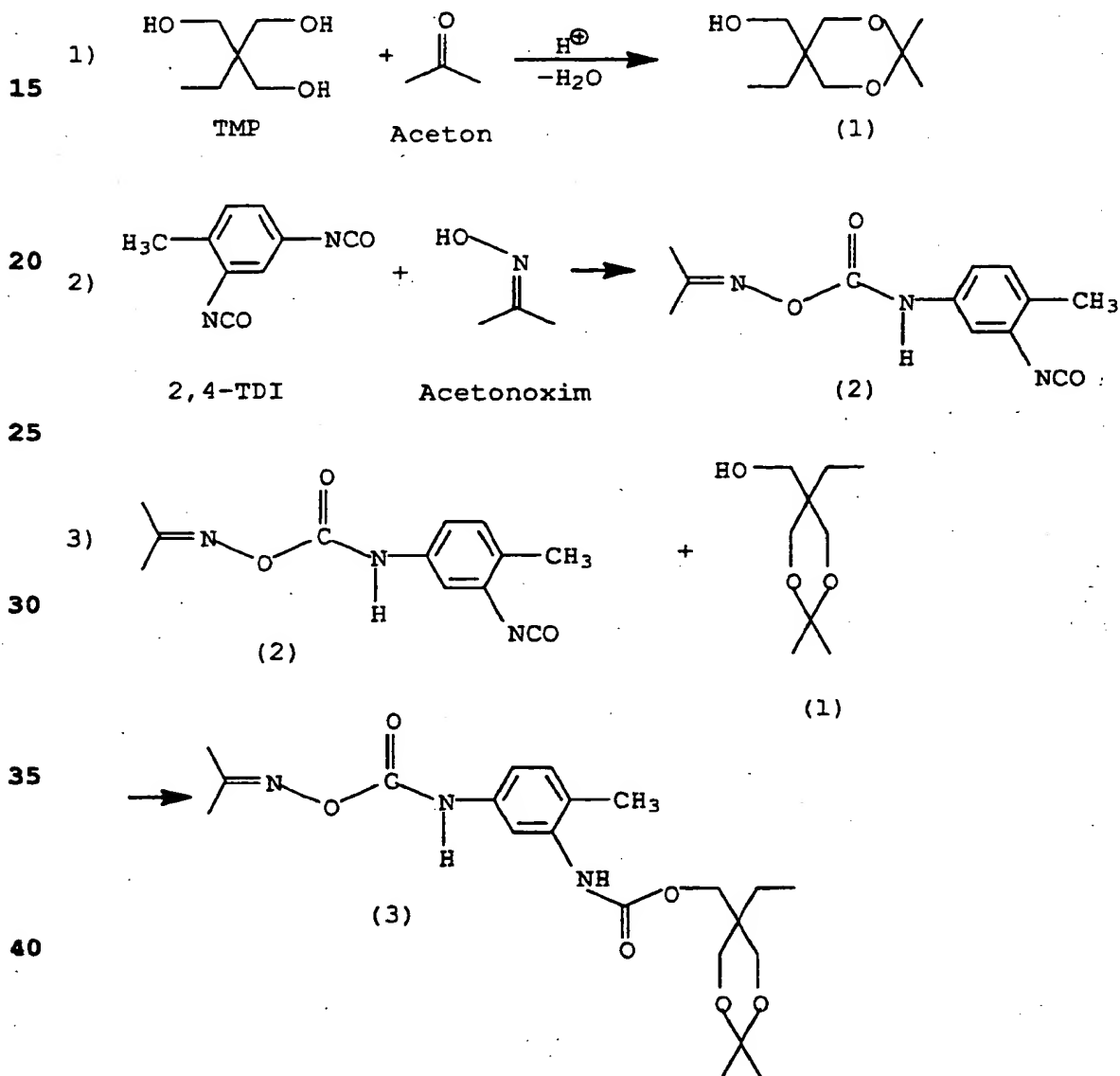
Umgekehrt ist es ebenso möglich, AB_n -Monomere herzustellen, indem
40 bei einer mindestens 2 H-funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung mindestens eine der H-funktionellen Gruppen verkappt und die freien H-funktionellen Gruppen mit Isocyanatgruppen umgesetzt werden.

45 Die Verkappung kann im Falle von mehrfunktionellen Alkoholen beispielsweise durch Acetal- oder Ketalbildung erfolgen. So können beispielsweise zwei Hydroxylgruppen von Trimethylolpropan oder

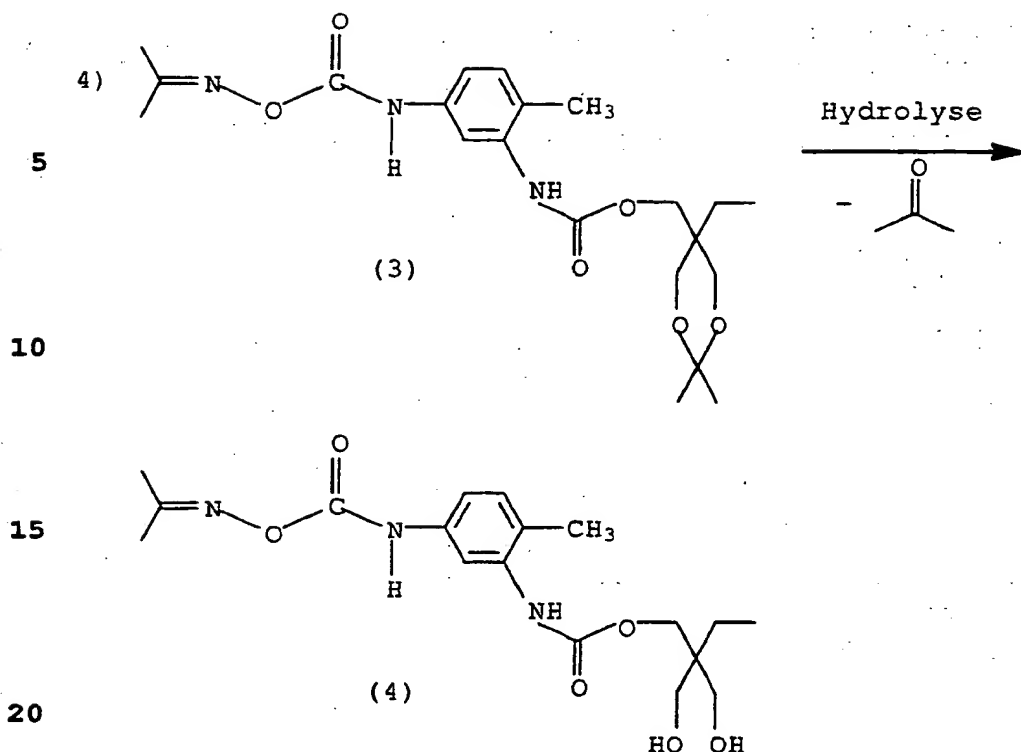
5

Glycerin durch Umsetzung mit Aceton verkappt und die freie Hydroxylgruppe mit einer Isocyanatgruppe umgesetzt werden.

Wenn man ein derartig verkapptes Triol mit 2,4-Toluyldiisocyanat (TDI), bei dem die in 4-Stellung befindliche NCO-Gruppe blockiert ist, z.B. durch Uretidionisierung oder durch Umsetzung mit einem Oxim, z.B. Acetonoxim, reagieren läßt, erhält man mit hoher Selektivität ein Monomeres mit zwei Hydroxylgruppen und einer blockierten NCO-Gruppe. Die Reaktion soll unter Verwendung von Trimethylolpropan (TMP), Aceton, 2,4-TDI und Acetonoxim schematisch dargestellt werden:



6



Im ersten Schritt wird aus TMP und Aceton das geschützte Triol (1) hergestellt, d.h., es werden 2 Hydroxylgruppen ver-
 25 kappt. Im zweiten Schritt, wobei hier "erster und zweiter Schritt" nicht als zeitliche Abfolge aufgefaßt werden soll, wird eine NCO-Gruppe von 2,4-TDI mit Acetonoxim blockiert, es entsteht das Monoisocyanat (2).

30 Diese beiden Ausgangsverbindungen werden zu einer Verbindung mit 2 verkappten Hydroxylgruppen und einer verkappten Isocyanatgruppe umgesetzt (3).

Durch Hydrolyse können die Hydroxylgruppen wieder zugänglich ge-
 35 macht werden (4), es entsteht ein Monomer, welches nach Freisetzung der Isocyanatgruppe zu hochverzweigten oder dendrimeren Polyurethanen umgesetzt werden kann.

Alternativ zu einem verkappten Trimethylolpropan lassen sich auch
 40 verkapptes Glycerin, N-Hydroxyalkyl-oxazolidine oder Dialkanolamine verwenden. Bei Dialkanolaminen reagiert bevorzugt die NH-Gruppe, so daß auf eine Verkapppung der OH-Gruppen verzichtet werden kann.

45 Die Reaktionen verlaufen mit hoher Selektivität.

7

Ein isomer aufgebautes Monomer kann durch Umsetzung von mit Aceton verkapptem TMP mit 2,4-TDI erhalten werden.

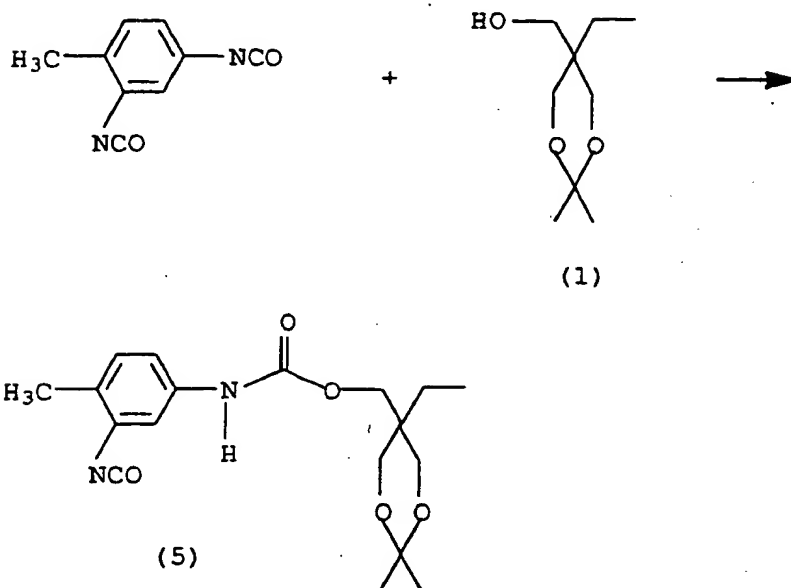
Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

5

10

15

20



Auf Grund der höheren Reaktivität der in der 4-Stellung befindlichen NCO-Gruppen verläuft auch diese Umsetzung sehr selektiv.

Die freie NCO-Gruppe in Verbindung (5) sollte nach der Umsetzung ebenfalls, z.B. mit Oxim, blockiert werden, um die Hydrolyse des Dioxanringes zu ermöglichen, ohne daß es zu einer Reaktion der Monomeren untereinander kommt. Nach Hydrolyse des Dioxanringes erhält man ein isomer zu (4) aufgebautes AB₂-Monomer.

Die so verkappten Monomeren sind bei Raumtemperatur über Wochen lagerstabil.

35

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen hochverzweigten und dendrierten Polyurethane werden die funktionellen Gruppen der Monomeren aktiviert, um die Reaktion zu ermöglichen.

Die erfindungsgemäßen hochverzweigten Polyurethane können im einfachsten Fall in einem Eintopf-Verfahren hergestellt werden. Dazu werden die funktionellen Gruppen der Monomer-Moleküle aktiviert, so daß sie unter Ausbildung von Urethangruppen miteinander reagieren können.

45

8

Da die entstehenden Oligomere oder Polymere zumeist fest oder hochviskos sind, ist es vorteilhaft, die Reaktion in Lösung durchzuführen. Als Lösungsmittel eignen sich die zur Herstellung von Polyurethan in Lösung üblichen Verbindungen, insbesondere

- 5 Aceton, Methylethylketon, Dimethylformamid, Essigester, Benzol, Xylol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Chloroform, Methylenchlorid, (Cyclo)-aliphaten oder Toluol. Zur Beschleunigung der Reaktion können die üblichen und bekannten Urethanbildungskatalysatoren, wie z.B. organische Zinnverbindungen, eingesetzt werden.

10

Die hochverzweigten Polyurethane sind mittel- bis hochviskose Flüssigkeiten oder Feststoffe. Ihre Trennung vom eingesetzten Lösungsmittel kann durch Ausfällung und Filtration oder durch Abdestillieren des Lösungsmittels erfolgen. Eventuell in der Lösung

- 15 befindliches abgespaltenes Verkappungsmittel wird mit dem Lösungsmittel entfernt. Falls notwendig, kann eine Reinigung der hochfunktionellen Polyurethane erfolgen, beispielsweise durch Wäsche mit Lösungsmittel, durch Umkristallisieren oder durch Chromatographie.

20

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen dendrimeren Polyurethane sind die konvergente und die divergente Methode zu unterscheiden.

- 25 Bei der divergenten Methode werden, ausgehend von einem Initiator-kern, die Monomeren Generation für Generation um diesen herum angelagert.

Dabei muß durch Schutzgruppen bei den Monomeren sichergestellt

- 30 sein, daß die Monomeren nur mit den funktionellen Gruppen des Initiator-kerns bzw. des Dendrimeren und nicht miteinander reagieren.

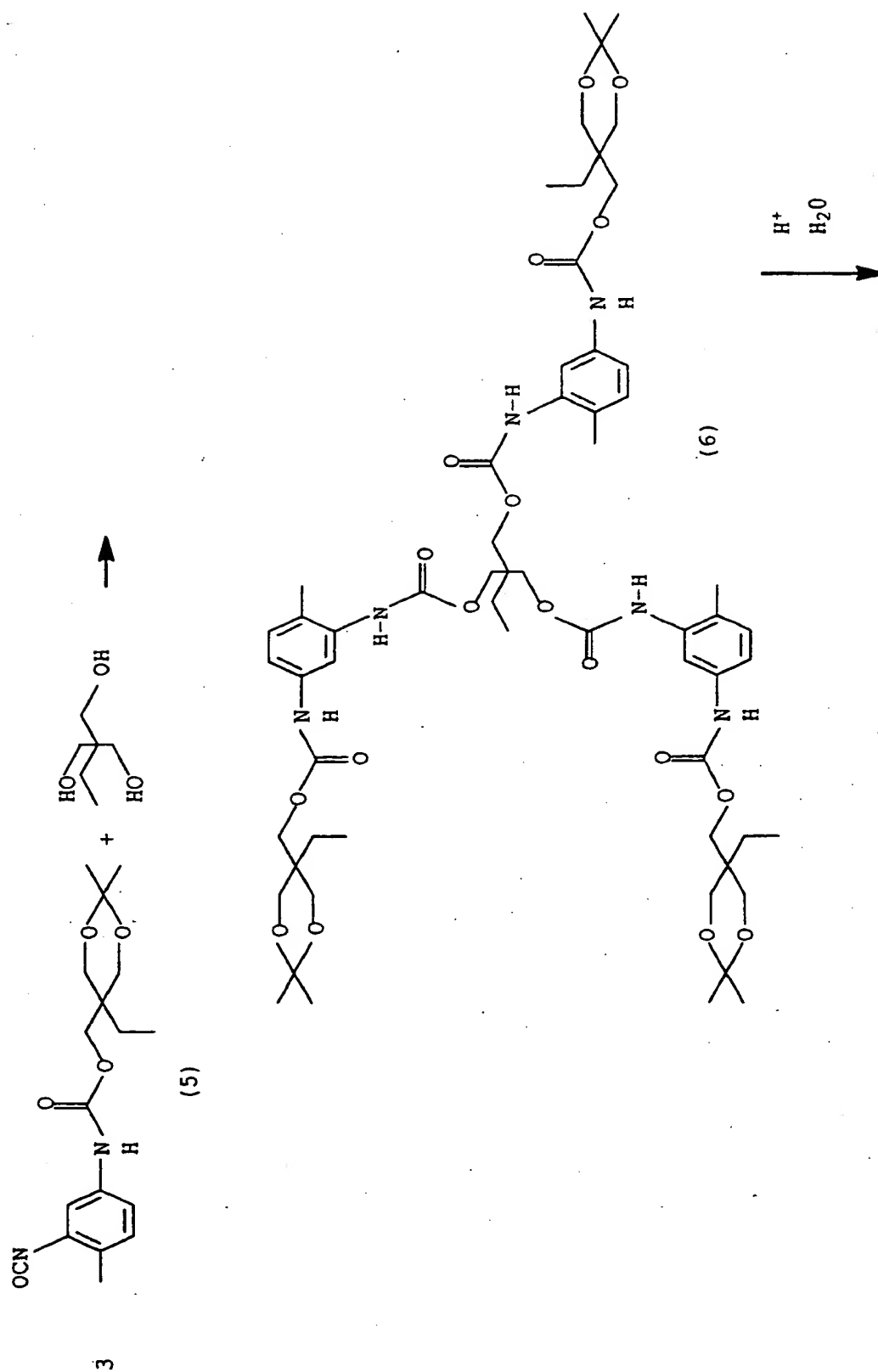
Bei der konvergenten Methode werden zunächst die einzelnen Äste

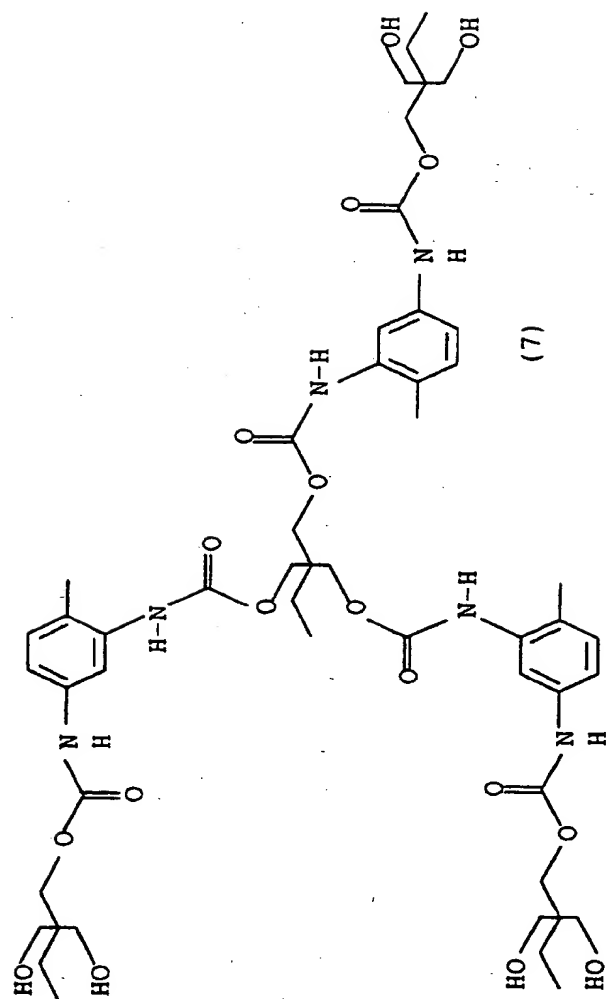
- 35 synthetisiert, die anschließend an einen Initiator-kern angekoppelt werden.

Beispielhaft soll der divergente Aufbau eines Dendrimeren mit TMP als Initiator-kern und dem oben beschriebenen Monomeren aus TMP

- 40 und 2,4-TDI anhand der Strukturformeln gezeigt werden:

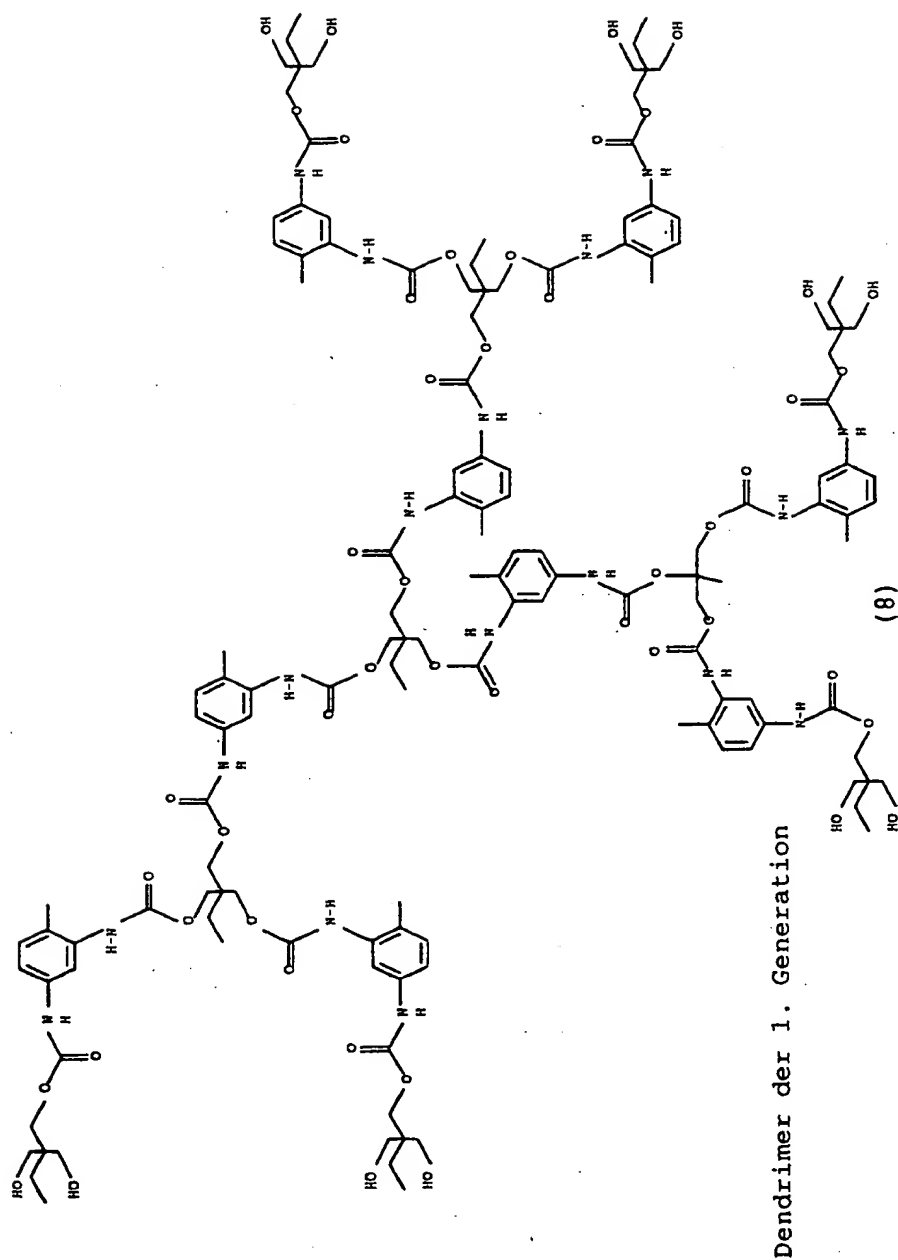
45





Dendrimer der 0. Generation

- 1) Addition des Monomeren (5)
2) H^+ , H_2O



Durch Anlagerung von weiteren Monomeren (5) an die freien Hydroxylgruppen des Dendrimeren können weitere Generationen des Dendrimeren synthetisiert werden. Durch den regelmäßigen Aufbau der Dendrimermoleküle kann die für den Aufbau einer jeden Generation benötigte Menge an Monomeren genau berechnet und zur Synthese eingesetzt werden.

Zum Aufbau von Dendrimeren mit einer definierten Struktur ist es vorteilhaft, nach der Synthese einer jeden Generation das Reaktionsprodukt zu isolieren, zu reinigen und das so behandelte Produkt zur Synthese der nächsten Generation einzusetzen. Die Herstellung der dendrimeren Polyurethane erfolgt vorteilhafterweise in Lösung, wobei die oben genannten Lösungsmittel eingesetzt werden können.

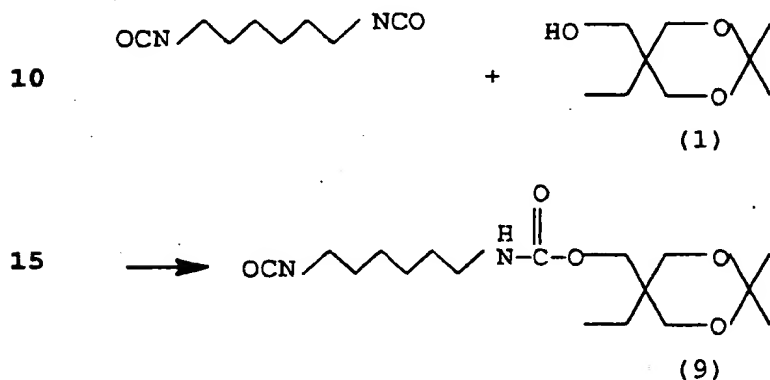
Zur Beschleunigung der Umsetzung können die oben genannten Urethanisierungskatalysatoren eingesetzt werden.

- Ein konvergenter Aufbau von dendrimeren Polyurethanen, das heißt eine Synthese der Äste, die anschließend an einen Initiator kern angelagert werden, ist nach dem gleichen prinzipiellen Weg möglich.
- Bei Verwendung des oben beschriebenen Monomeren würde bei einem konvergenten Aufbau des dendrimeren Polyurethans als Startermolekül ein Monomerbaustein mit zwei OH-Gruppen und einer verkappten NCO-Gruppe verwendet werden, beispielsweise Molekül (4), und das Monomer (5) generationsweise aufgefropft. Die Anlagerung der weiteren Monomeren erfolgt wie oben beschrieben. Die so synthetisierten Äste mit den blockierten Hydroxylgruppen können nach Aktivierung der NCO-Gruppe des Startmonomeren an einen H-funktionellen Initiator kern angelagert werden. Nach der Aktivierung der endständigen Hydroxylgruppen entsteht ein Dendrimeres, das in seinem Aufbau den nach dem divergenten Verfahren hergestellten Dendrimeren völlig entspricht.

- Die Herstellung von Monomeren des Typs $A(B)_n$, wobei A, B und n die oben beschriebene Bedeutung haben, ist, wie aus der Aufzählung der erfindungsgemäß verwendbaren Isocyanate hervorgeht, auch mit aliphatischen Isocyanaten möglich. Beispielfhaft soll hier die Herstellung eines derartigen Monomeren aus 1,6-Hexamethylen-diisocyanat (HDI) und verkapptem Trimethylolpropan beschrieben werden. Da die Reaktivität der beiden NCO-Gruppen des HDI gleich ist, sollte zur Herstellung des Monourethans mit einem Unterschluß an verkapptem Alkohol gearbeitet werden. Das Molverhältnis von verkapptem Alkohol zur Diisocyanat sollte mindestens 1:3, ins-

13

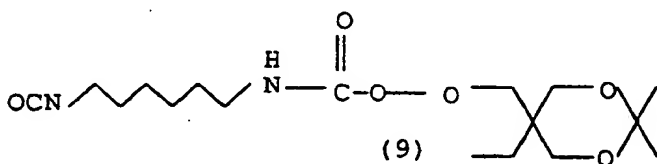
besondere mindestens 1:5 betragen. Die Umsetzung zum Monourethan verläuft unter diesen Bedingungen mit hoher Selektivität und hoher Ausbeute. Das unumgesetzte Diisocyanat kann auf einfachem Wege, beispielsweise durch Destillation, vom Reaktionsprodukt
 5 entfernt werden. Schematisch läßt sich die Darstellung eines solchen Monomers so darstellen:



20

Wie bei den Monomeren auf Basis von TDI gezeigt, läßt sich dieses Molekül direkt an einen H-funktionellen Initiator-kern an-koppeln. Nach Aktivierung der OH-Gruppen erhält man so ein Dendrimer der 0. Generation, an das wiederum das Molekül (9) angelagert werden
 25 kann. Weiterhin kann durch Blockieren der freien NCO-Gruppe und anschließender Aktivierung der Hydroxylgruppen ein Monomer hergestellt werden, das auf dem gleichen Weg wie beschrieben zu hochverzweigten oder dendrimeren Polyurethanen umgesetzt werden kann.

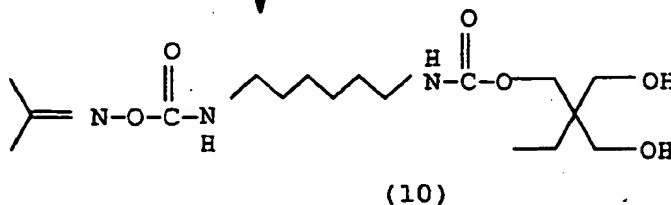
30



35

1. + Acetonoxim
 2. Hydrolyse

40



Die hochverzweigten und dendrimeren Polyurethane können z.B. als
 45 hochfunktionelle Vernetzer für Polyurethanlacke und -beschichtungen oder für Polyurethanschäume eingesetzt werden.

14

Die Erfindung soll an nachstehenden Beispielen näher erläutert werden.

Beispiel 1

5

Herstellung des Aceton-verkappten Trimethylolpropans (Isopropyliden-TMP, (1))

- 250 g (1863 mmol) Trimethylolpropan wurden mit 750 ml Aceton,
10 750 ml Petrolether 30/75 und 0,15 g p-Toluolsulfonsäure-Monohydrat 25 Stunden unter Rückfluß gehalten. Danach wurde über eine 50 cm-Füllkörperkolonne 21 Stunden das Wasser entfernt. Anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur abgekühlt, 0,5 g Natriummethanolat zugegeben und 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt.
15 Danach wurde die Lösung filtriert, überschüssiges Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand über eine 15 cm-Vigreux-Kolonne im Vakuum destilliert.

Das Reaktionsprodukt war eine farblose Flüssigkeit mit einem Siedepunkt bei 71 bis 72°C (0,5 mbar). Die Ausbeute betrug 254 g
20 \approx 78 %.

Beispiel 2

25 Herstellung des Monourethans aus 2,4-TDI und Acetonoxim (2)

- 232 g 2,4-Toluylendiisocyanat (1334 mmol) wurden in 1330 ml getrocknetem Aceton unter Stickstoffatmosphäre vorgelegt. 48,7 g Acetonoxim (667 mmol) wurden in 450 ml getrocknetem Aceton gelöst
30 und innerhalb von 8 Stunden in die Reaktionslösung bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht stengelassen und am nächsten Tag im Rotationsverdampfer eingedampft. Das entstandene kristalline Produkt wurde in Aceton umkristallisiert und anschließend mit Petrolether gewaschen. Es entstand ein farbloser
35 Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 109 bis 111°C. Die Ausbeute betrug 89,2 g (54 %).

Beispiel 3

40 Herstellung des Monourethans aus 2,4-TDI und Isopropyliden-TMP (5)

- 87,8 g (504 mmol) 2,4-Toluylendiisocyanat wurden in 300 ml Petrolether 30/75 vorgelegt. 44,0 g des Produktes aus Beispiel 1 wurden
45 in 80 ml Petrolether 30/75 gelöst und unter Stickstoffatmosphäre innerhalb von 8 Stunden bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur stengelassen und am

15

nächsten Tag abgesaugt. Der Rückstand wurde zweimal mit Petrol-
ether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Es entstand ein farblo-
ser Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 135 bis 137°C. Die Aus-
beute betrug 81,2 g (92 %).

5

Beispiel 4

Herstellung des Diurethans aus 2,4-TDI, Isopropyliden-TMP und
Acetonoxim (Isomer zu (3))

10

30,0 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 3 wurden in 500 ml ge-
trocknetem Aceton gelöst. Dazu wurde eine Lösung von 6,29 g Ace-
tonoxim in 100 ml getrocknetem Aceton unter einer Stickstoffat-
mosphäre innerhalb von 2 Stunden zugetropft. Danach wurde die Lö-
15 sung 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im
Rotationsverdampfer bei 35°C eingedampft. Der Rückstand wurde mit
Petrolether 30/75 gewaschen und danach unter Vakuum getrocknet.
Es entstand ein farbloser Feststoff, der bei längerem Stehenlas-
sen zerfließt. Die Ausbeute betrug 30,5 g (83 %).

20

Beispiel 5

Herstellung des Diurethans aus 2,4-TDI, Acetonoxim und Isopropy-
liden-TMP (3)

25

20 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 2 und 14.1 g des Reakti-
onsproduktes aus Beispiel 1 wurden zusammen in 160 ml getrockne-
tes Aceton gegeben, 8 µl Di-n-butylzinndilaurat zugegeben und die
Lösung 16 Stunden bei 45°C gerührt. Danach wies das IR-Spektrum
30 keine NCO-Bande mehr auf. Die Lösung wurde im Rotationsverdampfer
bei 35°C eingedampft und der Rückstand in Petrolether 30/75
angerieben. Die entstehende pastöse Masse wurde mit Petrolether
30/75 gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es ent-
standen 26,9 g (\approx 79 %) eines farblosen, hygroskopischen Fest-
35 stoffs.

Beispiel 6

Herstellung des Urethan-Diols (4)

40

15,2 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 5 wurden in 190 ml Me-
thanol gelöst und zu dieser Lösung 45 ml Wasser und 0,04 g Oxal-
säure gegeben. Die Lösung wurde 72 h bei Raumtemperatur gerührt.
Danach wurde aus der Lösung im Rotationsverdampfer bei 30°C das
45 Methanol abgezogen. Der wäßrige Rückstand wurde mit Essigsäure-
ethylester extrahiert, die Essigsäureethylesterphase über Nacht
mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer einge-

16

dampft. Es entstand ein gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 53 bis 55°C. Die Ausbeute betrug 8,8 g (64 %).

Beispiel 7

5

Herstellung des zu (4) isomeren Urethandiols

30,0 g des Produkts gemäß Beispiel 4 wurden in 80 ml Methanol gelöst und zu dieser Lösung 20 ml Wasser und 0,09 g Oxalsäure gegeben. Die Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde aus der Lösung im Rotationsverdampfer bei 30°C das Methanol weitgehend abgezogen. Der wäßrige Rückstand wurde mit Essigsäureethylester extrahiert, die Essigsäureethylesterphase über Nacht mit Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer eingedampft. Es entstand ein gelblicher Feststoff mit einem Schmelzpunkt von 54 bis 56°C. Die Ausbeute betrug 14,6 g (54 %).

Beispiel 8

20 Herstellung des Urethan-Diols aus 2,4-TDI, Acetonoxim und Diethanolamin

6,37 g (60,6 mmol) Diethanolamin wurden in 100 ml getrocknetem Aceton gelöst. Dazu wurde unter Stickstoffatmosphäre eine Lösung von 15,0 g (60,6 mmol) des Reaktionsproduktes aus Beispiel 2 in 120 ml getrocknetem Aceton innerhalb von 2 h bei Raumtemperatur zugetropft. Die Lösung wurde 1 h bei Raumtemperatur nachgerührt und über Nacht stehengelassen. Danach wurde filtriert, die Lösung bei 35°C im Rotationsverdampfer eingedampft und der Rückstand in ein wenig trockenem Aceton aufgenommen. Die entstandene Lösung wurde mit wenig Petrolether 30/75 überschichtet und bei 3°C über Nacht stehengelassen. Das auskristallisierte Produkt wurde abgesaugt und im Vakuum getrocknet. Es entstand ein farbloser Feststoff, die Ausbeute betrug 9,6 g (45 %).

35

Beispiel 9

Herstellung eines hochverzweigten Polyurethans aus 2,4-TDI und TMP

40

9,5 g des Produktes aus Beispiel 6 wurden in 500 ml Methylethylketon gelöst und 25 µl Di-n-butylzinndilaurat zugesetzt. Danach wurde die Lösung auf 80°C erwärmt und unter Rühren 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

45

17

Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit Methylethylketon gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Die GPC-Analytik ergab mit Polystyrol-Standard folgende Kennwerte: $M_n = 431$, $M_w = 1066$, $M_w/M_n = 2,48$.

5

Beispiel 10

Herstellung eines hochverzweigten Polyurethans aus 2,4-TDI und TMP

10

19,0 g des Produktes aus Beispiel 7 wurde in 500 ml Monochlorbenzol gelöst. Diese Lösung wurde unter Rühren auf 100°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur belassen.

15 Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit Monochlorbenzol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Kennwerte, ermittelt durch GPC-Analytik: $M_n = 568$, $M_w = 1292$, $M_w/M_n = 2,28$.

Beispiel 11

20

Herstellung eines hochverzweigten Polyurethans aus 2,4-TDI und Diethanolamin

8,8 g des Produktes aus Beispiel 8 wurden in 500 ml Methylethylketon gelöst. Danach wurde die Lösung auf 80°C erwärmt und unter Rühren 24 Stunden bei dieser Temperatur belassen. Der entstandene Feststoff wurde abgesaugt, mit Methylethylketon gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Kennwerte, ermittelt durch GPC-Analytik: $M_n = 1012$, $M_w = 1983$, $M_w/M_n = 1,96$.

30

Beispiel 12

Herstellung eines Dendrimers der 0. Generation aus 2,4-TDI und Isopropyliden-TMP (6)

35

20,0 g des Monourethans (5) aus Beispiel 3 wurden in 100 ml getrocknetem Aceton bei 40°C gelöst, 2,57 g Trimethylolpropan und 5 µl Di-n-butyl-zinndilaurat zugegeben. Die Lösung wurde unter Stickstoffatmosphäre 6 h am Rückfluß gehalten. Danach war im IR-Spektrum der Lösung keine NCO-Bande mehr vorhanden.

40

Die Lösung wurde vor dem Abkühlen filtriert und danach im Rotationsverdampfer bei 45°C eingedampft. Das erhaltene gelbliche Öl wurde über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach war es hochviskos und kristallisierte beim Anreiben in Petrolether 30/75 aus. Der Feststoff wurde mit Petrolether 30/75 gewaschen und im

45

18

Vakuum getrocknet. Es entstanden 15,6 g eines farblosen Feststoffs.

Beispiel 13

5

Herstellung des Dendrimers der 0. Generation aus 2,4-TDI und TMP durch Aktivierung der OH-Gruppe (7)

- 12 g des Produktes (6) aus Beispiel 12 wurden in 80 ml Methanol
10 gelöst und zu dieser Lösung 20 ml Wasser und 2 ml 0,1-molare Salzsäure gegeben. Diese Lösung wurde 72 h bei Raumtemperatur stehengelassen, mit Natriumcarbonat neutralisiert, filtriert und danach das Methanol im Rotationsverdampfer bei 30°C entfernt. Der wäßrige Rückstand wurde mit Essigsäureethylester extrahiert, die
15 Essigsäureethylesterphase über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 30°C bis zur Trockene eingedampft. Es entstanden 5,4 g eines gelblichen Feststoffes.

Beispiel 14

20

Herstellung des Dendrimers der 1. Generation aus 2,4-TDI und TMP (8)

- 4,00 g des Reaktionsprodukts (7) aus Beispiel 12 und 7,90 g Reak-
25 tionsprodukt aus Beispiel 3 wurden zusammen in 50 ml getrocknetem Aceton gelöst, 2,5 µl Di-n-butyl-zinndilaurat zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre 4 h bei 50°C gerührt. Danach war im IR-Spektrum der Lösung keine NCO-Bande mehr vorhanden.
- 30 Die Lösung wurde bei 35°C im Rotationsverdampfer eingedampft, der Rückstand in 80 ml Methanol aufgenommen, 5 ml Wasser und 1 ml 1 M Salzsäure zugegeben und die Lösung bei Raumtemperatur über Nacht stehengelassen. Danach wurde ein Überschuß Natriumcarbonat zugegeben, die Lösung filtriert und das Methanol im Rotationsver-
35 dampfer bei 30°C entfernt. Der wäßrige Rückstand wurde mit Essigsäureethylester extrahiert, die Essigsäureethylesterphase über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 30°C zur Trockene rotiert. Das Reaktionsprodukt war ein gelblicher Feststoff. Die Ausbeute betrug 5,8 g.

40

Beispiel 15

Herstellung des Dendrimers der 2. Generation aus 2,4-TDI und TMP

- 45 4,00 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 14 und 5,75 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 3 wurden in 70 ml Aceton gelöst, 3,5 µl Di-n-butyl-zinndilaurat zugegeben und unter Stickstoffatmosphäre 3 h bei

19

50°C gerührt. Danach war im IR-Spektrum der Lösung keine NCO-Bande mehr vorhanden. Die Lösung wurde bei 35°C im Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingedampft:

- 5 2,00 g des Rückstandes wurden in 80 ml Methanol gelöst und 5 ml Wasser und 1 ml 1 M Salzsäure zugegeben. Diese Lösung wurde 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde ein Überschuß Natriumcarbonat zugegeben, filtriert und das Methanol im Rotationsverdampfer bei 30°C entfernt.

10

Der wäßrige Rückstand wurde mit Essigsäureethylester extrahiert, die Essigsäureethylesterphase über Natriumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer bei 30°C bis zur Trockene eingedampft. Das Reaktionsprodukt war ein gelblicher Feststoff. Die Ausbeute be-

- 15 trug 0,6 g.

Beispiel 16

Herstellung eines Monourethans aus HDI und Isopropyliden-TMP (9)

20

1680 g (10 mol) HDI und 0,84 g Dibutylzinndilaurat wurden unter Stickstoffbedeckung und Rühren auf 50°C erwärmt. Bei dieser Temperatur wurden innerhalb von 30 Minuten unter Rühren 348 g des Reaktionsprodukts aus Beispiel 1 zugetropft. Nach Beendigung der

- 25 Zugabe wurde die Reaktionsmischung noch 30 Minuten bei dieser Temperatur belassen. Danach wurde die Reaktionsmischung durch Destillation am Dünnschichtverdampfer bei 165°C und 2,5 mbar vom monomeren HDI befreit.

- 30 Das Reaktionsprodukt wies folgende Kennwerte auf:

Reinheit: 88,6 % (Flächen-% nach GPC)

NCO-Gehalt: 12,3 Gew.-%

Viskosität bei 25°C: 1200 mPa.s

Restmonomeregehalt: < 0,2 Gew.-%.

35

Beispiel 17

Herstellung eines Monourethans aus HDI und Isopropyliden-Glycerin

- 40 Es wurde verfahren wie in Beispiel 16, nur wurde anstelle des Reaktionsprodukts aus Beispiel 1 264 g (2 mol) Isopropyliden-Glycerin (Firma Fluka AG) zugegeben.

Das Reaktionsprodukt wies folgende Kennzahlen auf:

- 45 Reinheit: 89 % (Flächen-% nach GPC)

NCO-Gehalt: 13,7 Gew.-%

20

Viskosität bei 25°C: 174 mPa·s
Restmonomeregehalt: < 0,2 Gew.-%

Beispiel 18

5

Herstellung des Diurethans aus HDI, Isopropyliden-TMP und Acetonoxim

- 100 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 16 und 50 mg Dibutylzinn-
- 10 dilaurat wurden vorgelegt und dazu unter Rühren und Stickstoffbedeckung innerhalb von 15 Minuten die äquimolare Menge Acetonoxim, gelöst in trockenem Aceton, bei Raumtemperatur zugetropft und nach Beendigung der Dosierung noch eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde das Aceton am Rotationsverdampfer
- 15 entfernt und das Reaktionsprodukt mittels Säulenchromatographie an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel gereinigt. Das Reaktionsprodukt wies bei 23°C eine Viskosität von 2140 mPas auf.

Beispiel 19

20

Herstellung des Diurethans aus HDI, Isopropyliden-Glycerin und Acetonoxim

- Es wurde verfahren wie in Beispiel 18, nur daß anstelle des Reaktionsproduktes aus Beispiel 16 100 g Reaktionsprodukt aus Beispiel 17 eingesetzt wurden.
- 25

Beispiel 20

- 30 Herstellung des Urethan-Diols (10)

- 20 g des Reaktionsprodukts aus Beispiel 18 wurden vorgelegt und dazu eine Mischung aus 100 ml Methanol, 20 ml Wasser und 15 ml 0,1 molarer Salzsäure gegeben. Diese Mischung wurde 8 Stunden bei
- 35 30°C gerührt und über Nacht stehengelassen. Anschließend wurde dreimal mit je 50 ml Essigester ausgeschüttelt. Die vereinigten Essigester-Extrakte wurden mit 20 ml 0,1-molarer Natriumcarbonatlösung und danach mit 2 mal 20 ml Wasser gewaschen. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wurde über Natriumsulfat getrocknet. Nach
- 40 Entfernung des Essigesters wurde das NCO-verkappte Diol gewonnen. Die Hydrolyse erfolgte quantitativ.
- Viskosität bei 23°C: 1070 mPas

45

21

Beispiel 21

Herstellung des Urethan-Diols aus HDI, Acetonoxim und Glycerin

- 5 Es wurde verfahren wie in Beispiel 20, nur daß anstelle des Reaktionsprodukts aus Beispiel 18 20 g des Reaktionsprodukts aus Beispiel 19 eingesetzt wurde.

Viskosität bei 23°C: 4740 mPas

10 Beispiel 22

Hochverzweigtes Polyurethan aus HDI und Trimethylolpropan

- 100 g des Reaktionsprodukts aus Beispiel 20 wurden mit 100 mg
15 Dibutylzinndilaurat versetzt und unter Stickstoffbedeckung in einem Rundkolben bei 110°C getempert.

Alle 2 Stunden wurde eine Probe gezogen und eine Gelpermeationschromatographie-Analyse durchgeführt. Es zeigte sich, daß die

- 20 Molmasse des Produktes sich stetig erhöhte.

Nach 10 Stunden Temperung wurde ein Produkt mit einer Molmassenverteilung und folgende Kennzahlen erhalten:

- 25 Schmelzbereich: 45 - 50°C
M_n: 872 g/mol
M_w: 1532 g/mol
M_w/M_n: 1,76

- 30 Das Produkt enthielt noch 12,6 Fl.-% des Ausgangsmonomers.

Beispiel 23

Hochverzweigtes Polyurethan aus HDI und Glycerin

35

Es wurde verfahren wie in Beispiel 22, nur daß anstelle des Reaktionsproduktes aus Beispiel 20 100 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 21 eingesetzt wurden.

- 40 Schmelzbereich: 48 - 52°C
M_n: 830 g/mol
M_w: 1161 g/mol
M_w/M_n: 1.40

45

22

Beispiel 24

Herstellung eines Dendrimeren der O. Generation aus HDI und Isopropyliden-TMP mit TMP als Initiator-kern

5

1 Mol des Reaktionsproduktes aus Beispiel 16 und 50 ml trockenes Methylethylketon wurden vorgelegt und auf 70°C erwärmt. Unter Rühren und Stickstoffbedeckung wurde innerhalb von 15 Minuten die Lösung von 0,3 mol Trimethylolpropan in 150 ml Methylethylketon zugegeben und 90 Minuten bei 70°C weitergerührt.

10

Anschließend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand an Kieselgel mit Essigester als Laufmittel chromatographiert.

15

Es entstand ein Dendrimer der O. Generation mit verkappten Hydroxylgruppen und folgenden Kennwerten.

Viskosität 2140 mPa·s (50°C in 10 Gew.-% Butylacetat)

20 Elementaranalyse: $C_{57}H_{104}O_{18}$

Ber: C: 58,97; H: 8,97; N: 7,24

Gef: C: 58,70; H: 9,18; N: 6,98

Beispiel 25

25

Herstellung des Dendrimers der O. Generation aus HDI und TMP durch Aktivierung der OH-Gruppen

10 g des Reaktionsproduktes aus Beispiel 24 wurden mit 30 ml Methanol, 60 ml Wasser und 13 ml 1-molarer Salzsäure versetzt und 8 Stunden unter Rückfluß gerührt. Anschließend wurde das Methanol am Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in 100 ml Methylethylketon aufgenommen, zunächst mit 15 ml wäßriger 1-molarer Natriumcarbonatlösung und anschließend mit 20 ml Wasser gewaschen. Nach Abtrennung der wäßrigen Phase wurde die organische Phase mit Natriumcarbonat getrocknet.

30

35

Nach Entfernung des Lösungsmittels entstand ein hydroxyl-terminiertes Dendrimer der O-Generation.

40

Viskosität 7110 mPa·s (bei 50°C in 10 Gew.-% Methanol,

Elementaranalyse: $C_{48}H_{92}N_6O_{18}$

Ber: C: 55,37; H: 8,91; N: 8,07

Gef: C: 55,30; H: 9,01; N: 7,80

45

Patentansprüche

1. Hochfunktionalisierte Polyurethane, dadurch gekennzeichnet,
5 daß sie aus Molekülen mit den funktionellen Gruppen $A(B)_n$ aufgebaut sind, wobei A eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, B eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, A reaktiv mit B sowie n eine natürliche Zahl und mindestens gleich 2 ist.
- 10 2. Hochfunktionalisierte Polyurethane, dadurch gekennzeichnet, daß sie dendritisch aufgebaut sind, indem an einem Initiator-
kern mit mindestens 2 funktionellen Gruppen B' an jede funktionelle Gruppe B' ein Molekül mit den funktionellen Gruppen
15 $A(B)_n$ angelagert ist, an jede endständige Gruppe B wieder ein Molekül mit den funktionellen Gruppen $A(B)_n$ angelagert ist, und so fort, wobei A eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, B und B' eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, A reaktiv mit B und B'
20 sowie n eine natürliche Zahl und mindestens gleich 2 ist.
3. Verfahren zur Herstellung von hochfunktionalisierten Polyure-
thanen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Moleküle
25 mit den funktionellen Gruppen $A(B)_n$, wobei A eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, B eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, A reaktiv mit B sowie n eine natürliche Zahl und mindestens gleich 2 ist, nach dem Polyisocyanat-Polyadditionsverfahren miteinander umgesetzt werden.
- 30 4. Verfahren zur Herstellung von hochfunktionalisierten Polyure-
thanen nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man an
einen Initiator-kern mit mindestens 2 funktionellen Gruppen B'
an jede funktionelle Gruppe B' ein Molekül mit den funktion-
35 nellen Gruppen $A(B)_n$ anlagert, wobei A eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, B und B' eine NCO-Gruppe oder eine mit einer NCO-Gruppe reaktive Gruppe, A mit B und B' reaktiv und n eine natürliche Zahl und mindestens gleich 2 ist, wobei bei der Anlagerung die funktionellen
40 Gruppen B des anzulagernden Moleküls in eine Form überführt werden, in der sie nicht mit A reagieren können, nach der Anlagerung die funktionellen Gruppen B wieder in die mit A reaktive Form überführt werden, in der gleichen Weise wiederum an jede reaktive Gruppe B ein Molekül mit den funktionellen

45

24

Gruppen A(B)_n angelagert wird und so fortgefahren wird, bis die gewünschte Funktionalität erreicht oder eine Anlagerung weiterer Moleküle aus sterischen oder anderen Gründen nicht mehr möglich ist.

- 5 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß B und B' NCO-Gruppen sind.
- 10 6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die NCO-Gruppen durch Blockierung in eine Form überführt werden, in der sie nicht mit den mit NCO-Gruppen reaktiven Gruppen reagieren können.
- 15 7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockierung durch Uretidionbildung erfolgt.
8. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockierung mittels Oximen erfolgt.
- 20 9. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen B und B' mit NCO-Gruppen reaktive Gruppen sind.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen B und B' Aminogruppen sind.
11. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen B und B' Hydroxylgruppen sind.
- 30 12. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiator kern Ammoniak oder ein mindestens 2-funktionelles Amin eingesetzt wird.
- 35 13. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß als Initiator kern ein aliphatisches, cycloaliphatisches oder aromatisches Diol, ein Triol, ein Tetrol oder ein Zuckeralkohol eingesetzt wird.
- 40 14. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen B H-funktionelle Gruppen sind.
15. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen B Aminogruppen sind.
- 45 16. Verfahren nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß die funktionellen Gruppen B Hydroxylgruppen sind.

25

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Blockierung der Gruppe B durch Ketalisierung oder Acetalisierung erfolgt.
- 5 18. Verbindung mit den funktionellen Gruppen $A(B)_n$, dadurch gekennzeichnet, daß A eine H-funktionelle Gruppe, B eine NCO-Gruppe und n eine natürliche Zahl und mindestens gleich 2 ist.
- 10 19. Verbindung mit den funktionellen Gruppen $A(B)_n$, dadurch gekennzeichnet, daß A eine NCO-Gruppe, B eine H-funktionelle Gruppe und n eine natürliche Zahl und mindestens gleich 2 ist.
- 15 20. Verbindung nach Anspruch 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie herstellbar ist durch Umsetzung einer NCO-Gruppe eines Diisocyanats mit einer H-funktionellen Gruppe einer mindestens 3 H-funktionelle Gruppen enthaltenden Verbindung.

20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP 96/02705

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC6: C08G 18/10, C08F 283/00

According to International Patent Classification (IPC) r to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC6: C08G, C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP, A2, 0115771 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 15 August 1984 (15.08.84) -----	1-20

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

- * Special categories of cited documents:
- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - "E" earlier document but published on or after the international filing date
 - "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 - "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - "T" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 - "X" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 - "Y" document of particular relevance: the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 - "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 September 1996 (23.09.96)

Date of mailing of the international search report

24 October 1996 (24.10.96)

Name and mailing address of the ISA/
European Patent Office

Authorized officer

JACK HEDLUND

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

05/09/96

International application No.

PCT/EP 96/02705

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A2- 0115771	15/08/84	AT-T- 119177	15/03/95
		AU-B- 560604	09/04/87
		AU-A- 2435484	02/08/84
		CA-A- 1244586	08/11/88
		DE-T- 608908	14/06/95
		DE-T- 671429	15/02/96
		DE-D,T- 3486372	29/06/95
		EP-A- 0608908	03/08/94
		EP-A- 0671429	13/09/95
		JP-A- 6093097	05/04/94
		JP-B- 7042352	10/05/95
		US-A- 4507466	26/03/85
		US-A- 4558120	10/12/85
		US-A- 4568737	04/02/86
		US-A- 4631337	23/12/86
		US-A- 4737550	12/04/88
		WO-A- 8402705	19/07/84

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte. nationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02705

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPC6: C08G 18/10, C08F 283/00

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPC6: C08G, C08F

Recherte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP, A2, 0115771 (THE DOW CHEMICAL COMPANY), 15 August 1984 (15.08.84) ----- -----	1-20

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen.

☒ Siehe Anhang Patentfamilie.

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen:

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"B" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis der Erfindung zugrundeliegenden Prinzip oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

23 September 1996

24. 10. 96

Nahme und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt

Bevollmächtigter Bediensteter

Telefaxnr.

JACK HEDLUND

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören
05/09/96

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 96/02705

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A2- 0115771	15/08/84	AT-T- 119177	15/03/95
		AU-B- 560604	09/04/87
		AU-A- 2435484	02/08/84
		CA-A- 1244586	08/11/88
		DE-T- 608908	14/06/95
		DE-T- 671429	15/02/96
		DE-D, T- 3486372	29/06/95
		EP-A- 0608908	03/08/94
		EP-A- 0671429	13/09/95
		JP-A- 6093097	05/04/94
		JP-B- 7042352	10/05/95
		US-A- 4507466	26/03/85
		US-A- 4558120	10/12/85
		US-A- 4568737	04/02/86
		US-A- 4631337	23/12/86
		US-A- 4737550	12/04/88
		WO-A- 8402705	19/07/84

THIS PAGE BLANK (USPTO)